

### **3**

## **Técnicas experimentais**

Nesse capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais usadas nessa dissertação. Apresentaremos as características das amostras usadas além de descrevermos as técnicas de microscopia utilizadas tanto para criação dos padrões na superfície do InP quanto para a caracterização dos padrões criados.

### **3.1.**

#### **Características dos substratos de InP**

Nessa dissertação foram usados substratos de InP adquiridos da empresa InPact<sup>25</sup>, levemente dopados com ferro e com uma das faces polidas eletroquimicamente. As bolachas de InP possuem 5 cm de diâmetro e espessura de 350  $\mu\text{m}$ , com uma orientação de  $0.2^\circ$  com relação ao plano (100), o que implica que o vetor normal à superfície da bolacha faz um ângulo de  $0.2^\circ$  com a direção [100]. A figura 3.1 mostra uma foto de um substrato, igual ao utilizado nessa dissertação, além de um diagrama esquemático com suas orientações cristalinas. Todos os substratos usados nessa dissertação passaram por um reator de MOVPE, modelo AIX 200 da Aixtron, para que fosse depositada uma camada protetora de InP, com o objetivo de diminuir os defeitos cristalinos decorrentes do processo de produção do substrato, como corte e polimento.

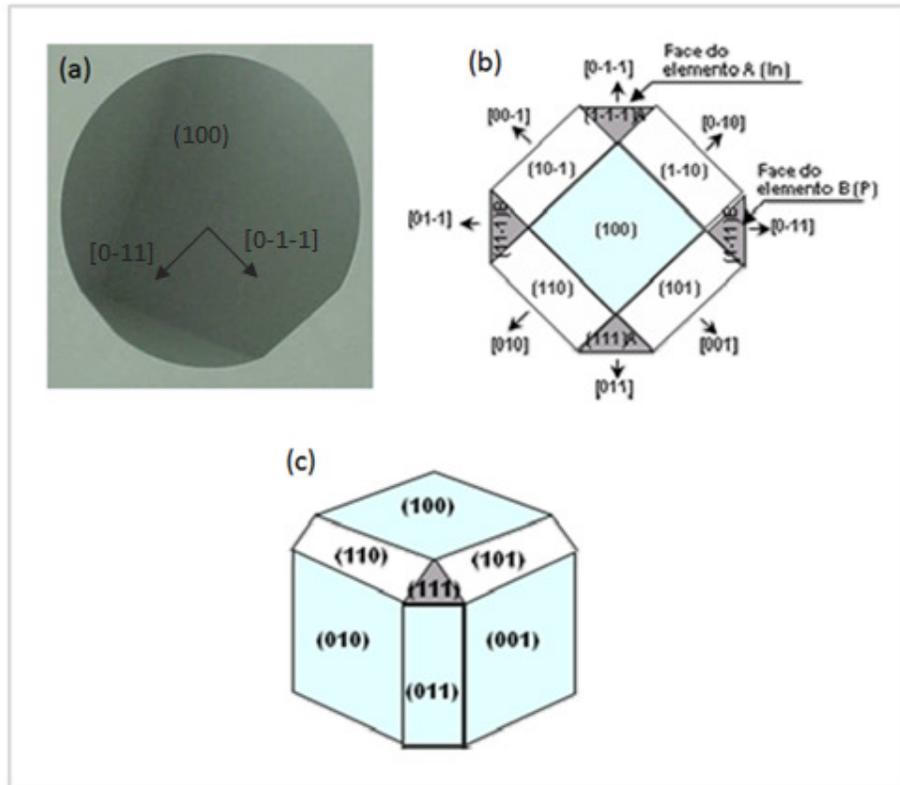


Figura 3.1 - (a) Foto de um substrato de InP semelhante aos utilizados nessa dissertação mostrando sua orientação cristalina. (b) e (c) Diagramas esquemáticos com os planos e orientações cristalinas dos substratos usados.

## 3.2.

### O microscópio de força atômica (AFM)

Nessa dissertação, a técnica de microscopia de força atômica foi utilizada tanto para a criação dos padrões na superfície do substrato de InP, quanto para a caracterização desses padrões criados. Dessa forma mostra-se necessário o conhecimento do funcionamento do AFM utilizado nessa dissertação e de como usar o AFM para criar padrões na superfície do substrato em um processo chamado aqui de litografia.

#### 3.2.1.

##### O funcionamento do AFM

A técnica de microscopia de força atômica permite o estudo direto de processos físicos e químicos em escala nanométrica. O AFM é um microscópio do grupo dos microscópios de varredura por sonda, ou SPM (do inglês *Scanning*

*Probe Microscopy*) que são compostos basicamente por uma sonda, cerâmicas piezelétricas para posicionar a amostra, um sistema de retro-alimentação que controla a posição vertical da sonda, além de um computador que controla a posição da amostra, armazena os dados e os converte em imagens através de programas específicos. No caso do AFM a sonda utilizada é uma ponta fixada na extremidade de uma haste, conhecida como *cantilever*. A amostra é fixada em um suporte e posicionada sobre uma cerâmica piezelétrica, que tem como propriedade se movimentar em x, y e z ao se aplicar um campo elétrico conhecido, e por isso é possível movimentar a amostra com precisão nas três direções. Forças de interação entre os átomos da ponta e os átomos da superfície permitem uma análise topográfica tridimensional da superfície da amostra. Isso porque ao se colocar a ponta para varrer a superfície, mudanças na topografia da amostra implicam em uma mudança na força de interação entre ponta e superfície fazendo com que haja uma deflexão do cantilever. Essa deflexão é registrada através de um laser que reflete na extremidade do cantilever e incide em um fotodetector interligado a um sistema de aquisição. A análise topográfica da superfície se dá ou pela análise da deflexão do cantilever durante a varredura, ou pela análise do sistema de retro-alimentação ou *feedback* do AFM tentando manter, por exemplo, a força de interação entre ponta e superfície constante. A figura 3.2 mostra um esquema do funcionamento do AFM.

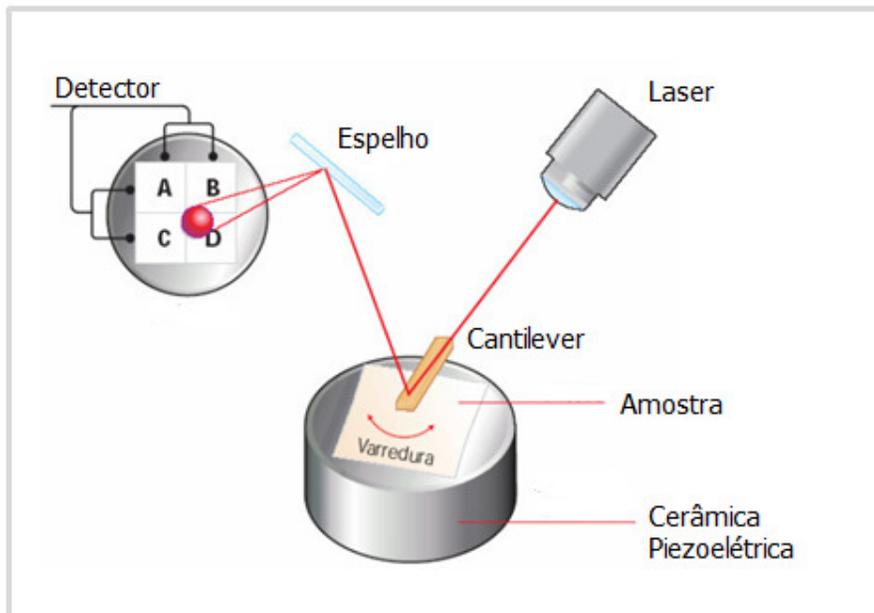


Figura 3.2 - Esquema mostrando o funcionamento do AFM.

Dependendo da distância entre ponta e superfície, o tipo de força de interação entre elas muda, e a partir disso se definem os modos de operação do AFM. Durante o movimento de aproximação da ponta com a superfície, em um primeiro momento, a força de interação entre elas é predominantemente atrativa, do tipo Van-der-Valls. Conforme a ponta vai se aproximando mais da superfície, a força de interação entre elas começa a ter uma contribuição repulsiva cada vez maior, conseqüente da proximidade entre as nuvens eletrônicas. A figura 3.3 mostra a força de interação entre os átomos da ponta e os átomos da superfície em função da distância entre eles e a relação entre os regimes de forças, atrativas e repulsivas, e os modos de operação do AFM: contato, contato intermitente e não-contato.

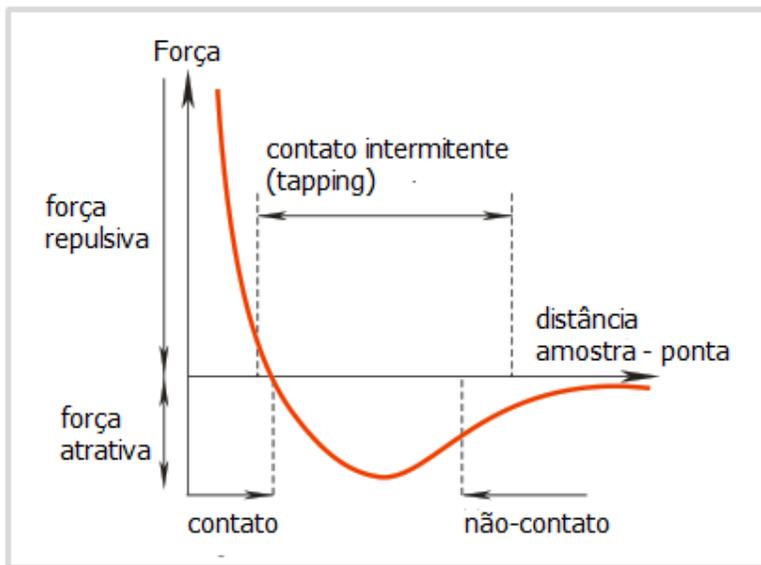


Figura 3.3 - Gráfico da força de interação entre dois átomos em função da distância e sua correlação com os modos de operação do AFM.

No modo contato, a ponta é colocada em “contato” com a amostra e a análise topográfica se dá por duas formas distintas. Uma é o modo contato à força constante, onde o sistema de retro-alimentação tenta manter a força de interação entre ponta e superfície constante. Com isso, ao varrer a superfície e encontrar uma mudança na topografia que altera a distância ponta-superfície, o sistema de retro-alimentação ajusta a posição em z da amostra de modo a manter a força/distância entre ponta e superfície constantes. Dessa forma, a análise topográfica se dá através da análise do ajuste da posição em z da amostra. A outra forma é através do modo contato à altura constante. Nesse caso a amostra permanece com a mesma altura z durante toda a varredura. Com isso, uma mudança topográfica implica numa deflexão do cantilever e a

análise topográfica se dá através de uma análise da deflexão do laser no fotodetector.

No modo contato intermitente o cantilever é posto a vibrar em sua frequência de ressonância, com alta amplitude, e o sistema de retro-alimentação tenta manter a amplitude de vibração constante, ajustando a posição z da amostra. Nesse modo de operação a análise topográfica se dá através da análise do ajuste da posição em z da amostra.

No modo não-contato o cantilever é posto a vibrar com amplitudes baixas e a análise topográfica é muito semelhante ao caso do modo contato intermitente, sendo a maior diferença entre os modos o regime das forças de interação entre ponta e superfície: no modo tapping, a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva, enquanto no modo não-contato é atrativa<sup>26</sup>.

### 3.2.2. O AFM usado

O AFM utilizado nessa dissertação, tanto para a litografia dos padrões quanto para a caracterização dos padrões, foi o *MultiMode*, equipado com o controlador IIIa, da Veeco. O AFM está instalado na base de um microscópio óptico composto por uma câmera CCD ligada a um monitor, proporcionando uma imagem com 450 vezes de aumento do cantilever e da superfície da amostra a ser varrida. A figura 3.4 mostra uma foto do AFM utilizado nesse trabalho, instalado no Laboratório Van de Graaff na PUC-Rio.

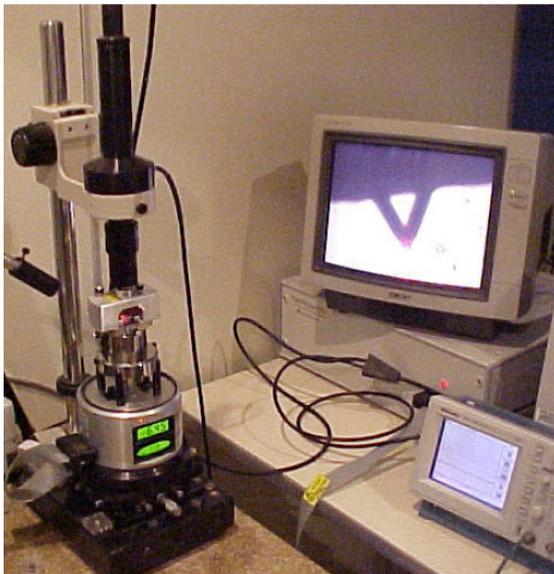


Figura 3.4 - Foto do AFM usado nessa dissertação, instalado no Laboratório Van de Graaf na PUC-Rio.

Para a realização da litografia, o AFM foi utilizado no modo contato à força constante com uma ponta de diamante apropriada para indentar e riscar a superfície, fixada na extremidade de um cantilever de aço inoxidável e constante de mola 132 nN/nm. A ponta nada mais é do que um grão de diamante piramidal com as três faces {110}, que possui um raio de curvatura de aproximadamente 80 nm, apontando na direção [111] do diamante. A figura 3.5 mostra imagens do cantilever e ponta utilizados, além de um esquema mostrando algumas das direções cristalográficas da ponta.

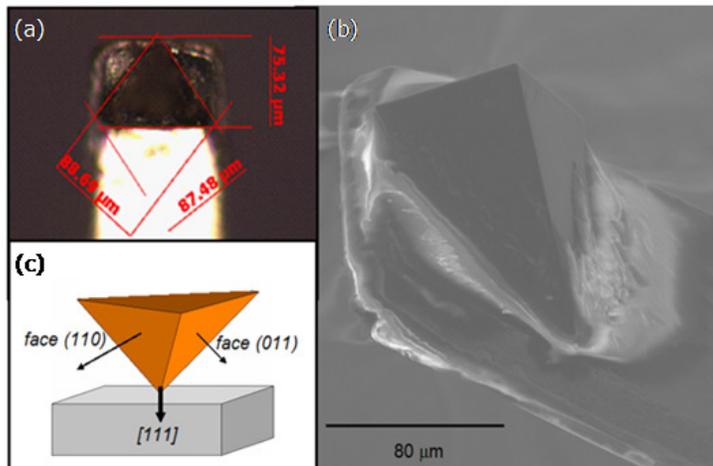


Figura 3.5 – (a) Imagem do *cantilever* utilizado tomada em microscópio óptico com um aumento de 200 vezes, (b) Imagem de microscopia eletrônica do grão de diamante e (c) Esquema mostrando algumas direções cristalinicas da ponta.

Para criarmos os padrões litografados, aumentamos a força que a ponta faz na superfície até um valor desejado, e ao movimentarmos a amostra com relação à ponta, um padrão é deixado na superfície se a força for suficientemente grande para produzir uma deformação plástica no material. É interessante observar, que como a ponta do AFM possui uma geometria piramidal, dependendo da direção em que riscamos a superfície, ora riscamos com a parte afiada da ponta, ora riscamos com a parte plana na ponta, o que pode influenciar no risco litografado dependendo da força normal utilizada.

Para calcularmos a força que a ponta faz na superfície utilizamos o fato do cantilever funcionar como uma mola, e utilizamos então a lei de Hooke:

$$F = k \cdot \Delta z \quad (3.1)$$

Onde  $F$  é a força que a ponta faz na superfície,  $k$  é a constante de mola do cantilever e  $\Delta z$  o deslocamento em  $z$  do cantilever. A constante de mola do cantilever é conhecida, faltando apenas calcularmos o deslocamento em  $z$  do cantilever para calcularmos a força que a ponta faz na superfície. Para isso basta medirmos a diferença entre a posição em  $z$  do cantilever ao fazer a força  $F$  na superfície ( $V_{\text{setpoint}}$ ) e a posição em  $z$  do cantilever quando não está em contato com a superfície ( $V_{\text{zero}}$ ). Essa diferença nos daria o deslocamento em  $z$  do cantilever  $\Delta z$ . Acontece que a medida da posição do laser que reflete no cantilever e incide no fotodetector é feita em Volts e por isso precisamos fazer uma conversão da mudança em volts da posição do laser no fotodetector para a mudança em posição  $z$  do cantilever em metros. Para isso usamos uma curva de força (figura 3.6) obtida com o uso do AFM que nos fornece o valor da deflexão do cantilever medida em Volts pelo fotodetector em função do deslocamento em  $z$  da cerâmica piezoeétrica medida em nanômetros e a partir da qual calculamos o valor da sensibilidade  $S_{A+B}$  em V/nm.

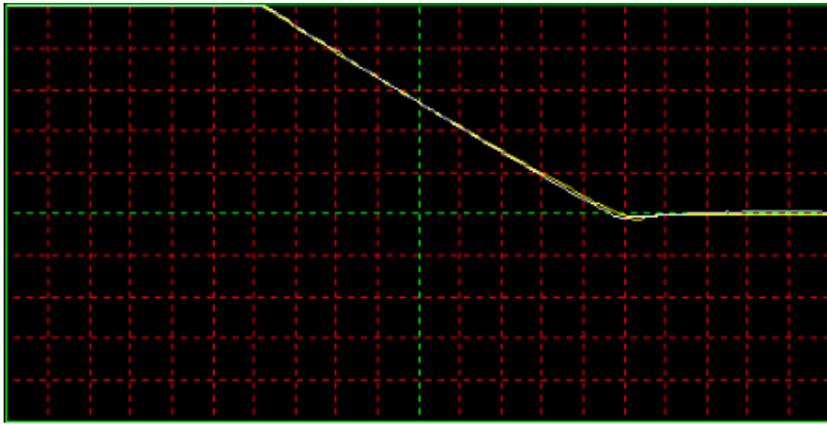


Figura 3.6 - Curva de força obtida pelo AFM a partir da qual se calcula o valor da sensibilidade em V/nm e nos permite calcular a deflexão do cantilever em nanômetros.

Com isso podemos reescrever a lei de Hook para o nosso caso, como sendo:

$$F = \frac{k(V_{\text{setpoint}} - V_{\text{zero}})}{S_{A+B}} \quad (3.2)$$

Para realizarmos o processo de litografia dos padrões na superfície, o parâmetro a ser mudado no AFM é o valor do  $V_{\text{setpoint}}$  e alterando esse valor, já que os outros parâmetros da equação são constantes, alteramos a força que a ponta faz na superfície e que é a responsável pela criação dos padrões

litografados. Nessa dissertação foram utilizadas duas maneiras distintas de criação dos padrões. Em uma, utilizada no trabalho a ser apresentado no capítulo 5, a ponta foi posta a varrer a superfície como se fizesse uma imagem, isto é, varrendo a superfície num movimento de ida e volta em ziguezague. Nesse caso, alterávamos o valor do  $V_{\text{setpoint}}$  manualmente para o valor desejado produzindo um padrão de riscos em ziguezague na superfície. Na outra maneira, utilizada no trabalho a ser apresentado no capítulo 4, um “script” foi feito para controlar o movimento da amostra com relação à ponta e o valor do  $V_{\text{setpoint}}$ . O “script” utilizado se encontra no Apêndice I.

Para a caracterização dos padrões litografados usamos o AFM no modo contato intermitente para a obtenção de imagens. A ponta utilizada nesse modo foi uma ponta de silício com raio de curvatura de aproximadamente 10 nm e um *cantilever* retangular de silício com constante de mola em torno de 55 N/m.

### **3.3. O microscópio eletrônico de transmissão (MET)**

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi utilizado nessa dissertação para a caracterização dos defeitos gerados pelo processo de litografia e por isso torna-se necessário o conhecimento do funcionamento do MET, além da preparação da amostra para esse tipo de microscopia.

#### **3.3.1. O funcionamento do MET**

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informação estrutural das amostras. Um MET consiste basicamente de um canhão de elétrons que gera e acelera um feixe de elétrons e de um conjunto de lentes eletromagnéticas que colimam esse feixe através de uma coluna de vácuo. Os MET's em Ciência de materiais trabalham com tensões de aceleração de elétrons da ordem de centenas de  $\text{kV}^{27}$ . Esses valores altos de tensão são necessários primeiramente, pois o feixe de elétrons deve ser acelerado o suficiente para atravessar a amostra e ainda dispor de um número razoável de elétrons na saída, mas também é essencial para a resolução do microscópio. Isso porque, como no caso do microscópio óptico que tem sua resolução limitada pelo comprimento de onda da luz, a resolução do MET está limitada pelo comprimento de onda do elétron, que pela equação de De Broglie para um elétron acelerado em um potencial  $V$  é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} \quad (3.3)$$

onde  $h$  é a constante de Plank,  $m$  e  $q$  são massa e carga do elétron respectivamente. Teoricamente quanto maior a energia do feixe de elétrons melhor a resolução do MET, mas isso não é verdade na prática devido às aberrações nas lentes eletromagnéticas que acabam sendo as principais limitações da resolução do microscópio. Existem dois conjuntos de lentes eletromagnéticas, um localizado antes da amostra, e que é responsável pelo diâmetro e intensidade do feixe de elétrons que incide na amostra, e o outro conjunto, localizado depois da amostra, e que é responsável pela captura e magnificação da imagem. Existem duas configurações para o conjunto de lentes localizado depois da amostra e que definem os dois modos de operação básicos do MET. Essas duas configurações podem ser vistas na figura 3.7.

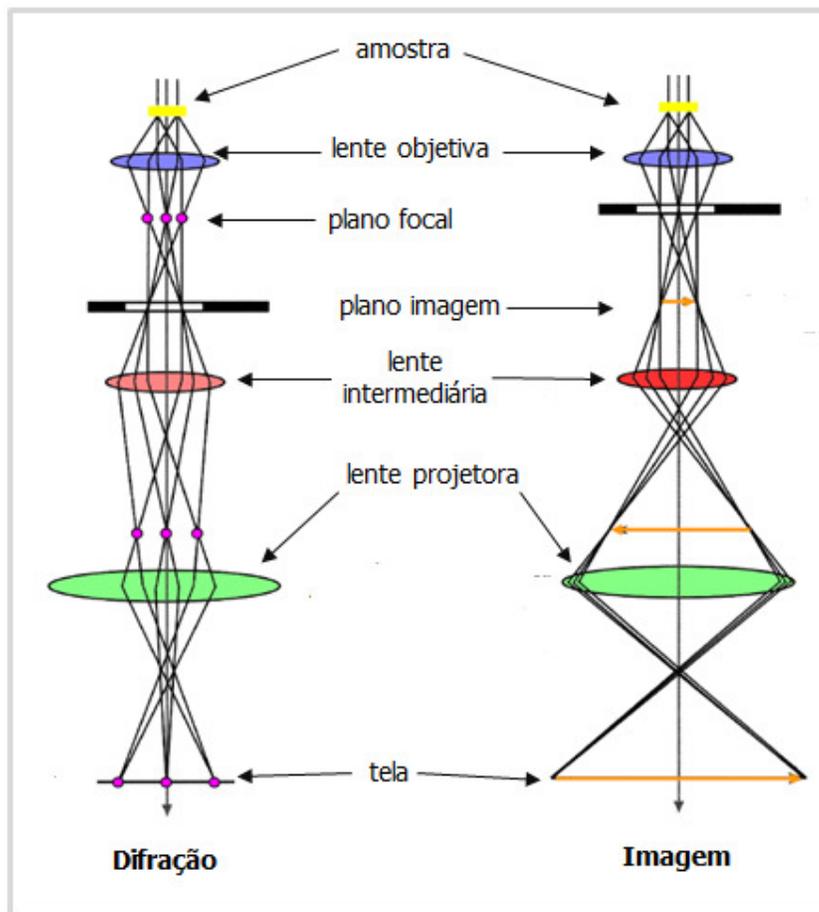


Figura 3.7 - Esquema mostrando os dois modos de operação do MET.

Após o feixe passar pela amostra, a lente objetiva cria uma imagem, no plano imagem e um padrão de difração no plano focal da lente objetiva. A imagem criada no plano imagem da lente objetiva nada mais é do que uma informação sobre o espalhamento dos elétrons pela amostra. Já o padrão de difração, no caso de uma amostra cristalina, é decorrente da difração dos elétrons pelos planos cristalinos e cada “spot” no padrão de difração está relacionado a um conjunto de planos  $\{hkl\}$  que satisfaz a condição de Bragg.

Para se obter o padrão de difração de uma amostra, o sistema de lentes deve ser ajustado de tal maneira que o plano focal da objetiva seja o plano objeto para as lentes intermediárias. Assim o padrão de difração será projetado na tela pela lente projetora. Já, se o objetivo é obter uma imagem real da amostra, o sistema de lentes deve ser ajustado de tal maneira que o plano imagem da objetiva seja o plano objeto para as lentes intermediárias e dessa forma a imagem real que será projetada na tela.

Um ponto crítico no uso da microscopia eletrônica de transmissão é a preparação das amostras, que para serem transparentes aos elétrons necessitam ter uma espessura da ordem de centenas de nanômetros. A técnica de preparação das amostras utilizada nessa dissertação será apresentada posteriormente.

Entre a lente objetiva e a lente intermediária existe uma abertura que no modo imagem fica situada no plano focal da lente objetiva e que é responsável pelo contraste da imagem e pode permitir a passagem de um conjunto de feixes, ou de um só feixe, incluindo ou não o feixe transmitido para formar a imagem. Se através da abertura a imagem é formada somente pelo feixe transmitido, ele é feita em campo claro. Dessa maneira partes da amostra que foram responsáveis pela difração ou espalhamento do feixe aparecerão escuras em um fundo claro. Já se a imagem é formada somente por um feixe difratado, as partes da amostra que foram responsáveis pela difração ou espalhamento do feixe aparecerão claras em um fundo escuro. Quando o MET está sendo operado no modo de formação de um padrão de difração, a abertura fica situada no plano imagem da lente objetiva e é responsável por selecionar a área da amostra da qual será obtido o padrão de difração.

Nesse trabalho usamos o MET para observar discordâncias conseqüentes da deformação plástica de um cristal de InP. A melhor maneira de se observar discordâncias com o MET é usando a condição de dois feixes conhecida como *two-beam condition*. Nessa condição gira-se a amostra até que somente um dos

planos cristalinos satisfaça a condição de Bragg e sendo assim somente um “spot” além do feixe transmitido apareça no padrão de difração e contribua para a formação da imagem. Usando essa condição é de grande importância o vetor de difração  $\vec{g}$ , perpendicular ao plano responsável pela difração e apartir do qual se pode usar do critério de invisibilidade ( $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ )<sup>28</sup>. Para se fazer uma análise da direção do vetor de Burgers de uma discordância, fazendo imagens da discordância com diferentes vetores  $\vec{g}$  (usando diferentes feixes difratados) e analisando os diferentes contrastes em cada imagem. O critério de invisibilidade diz que uma discordância com vetor de Burgers  $\vec{b}$  aparece sem contraste (invisível) em uma imagem utilizando um vetor de difração  $\vec{g}$  perpendicular ao vetor de Burgers. ( $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ ) e aparece com contraste máximo em uma imagem utilizando um vetor de difração paralelo ao vetor de Burgers. Em todas as imagens de MET apresentadas nessa dissertação será informado o vetor de difração  $\vec{g}$  utilizado.

Todas as medidas e imagens por MET apresentadas nessa dissertação foram feitas com o uso de um microscópio PHILIPS CM200 FEG (FEI company) operado a 200 KeV e instalado no Departamento de Física da Universidade Estadual do Arizona (ASU), pelo grupo de pesquisa do professor Fernando A. Ponce. Uma foto do equipamento é mostrada na figura 3.8.



Figura 3.8 - Foto do MET utilizado nessa dissertação.

### 3.3.2. Preparação das amostras para o MET

Foi utilizada a técnica de feixes de íons localizados (FIB – *Focused Ion Beam*) para a preparação das amostras para o MET. Nessa técnica, um feixe de íons é usado para esculpir uma seção fina de uma região da amostra para posterior observação no MET. Nesse trabalho, foram feitas observações no MET de seções transversais à superfície litografada e para isso a preparação das amostras se deu em diversos passos. Primeiramente foi depositada uma camada protetora de platina sobre a região de interesse, região com os riscos litografados, que foi localizada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Com a camada de platina já depositada, duas trilhas são feitas por erosão com o uso do feixe de íons nos dois lados da região de interesse. Ainda com o uso do feixe de íons, as duas trilhas vão sendo aumentadas em direção à região de interesse, gerando assim uma fatia da seção transversal com uma largura de  $\sim 4\mu\text{m}$ . A imagem 3.9 mostra um processo de corte de uma seção transversal de um conjunto de indentações semelhante ao descrito anteriormente.

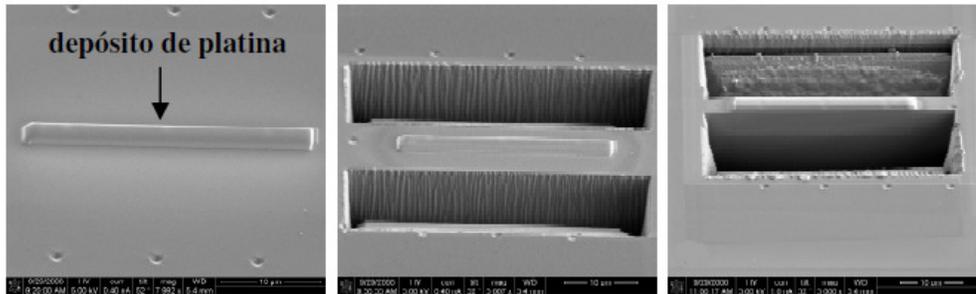


Figura 3.9 - Processo de corte da seção transversal de um conjunto de indentações.

O processo de retirada da fatia da seção transversal é conhecido como *lift-out* e consiste basicamente de uma pinça que segura a fatia enquanto o último corte que separa a fatia do resto amostra acontece. Para que a espessura da amostra chegasse à espessura necessária para a observação no TEM,  $\sim 200$  nm, uma última etapa de erosão usando o feixe de íons é feita já com a amostra fixa à grade de suporte do microscópio eletrônico. A preparação das amostras utilizadas nessa dissertação foi feita na ASU com o uso de um sistema *dual-beam* NOVA 200 (FEI company) pelo grupo de pesquisa do professor Fernando A. Ponce.